

水素添加ブロック共重合体の製造方法

特 願 昭 39-22694
出願日 昭 39. 4. 23
優先権主張 1963. 4. 25 (アメリカ国)
275688
発明者 ウォルター・アール・ヘフエル
アメリカ合衆国カリフォルニア州
オリンダ・ヒルクレスト・ドライ
ヴ32
同 チャールズ・エイ・ダラス
アメリカ合衆国カリフォルニア州
バークリー・ワインセント775
マーヴィン・エイ・ディーズ
アメリカ合衆国カリフォルニア州
バークリー・リージェント・スト
リート2633
出願人 シエル・インターナショネイル・
リサーチ・マーチャンピイ・エヌ・
ウイ
オランダ国ハーグ・カレル・ウア
ン・ビラント・ラーン30
代表者 ダニエル・アントニー・ウアス
代理人 弁理士 川原田幸 外1名

発明の詳細な説明

本発明は新規のエラストマー水素添加ブロック共重合体、その組成物およびその製造法に関するものである。

天然あるいは合成いずれのゴムあるいはエラストマーも普通有用なエラストマー性質を得るには加硫を必要とする。加硫前においては、ゴムは粘着性で強度も低く、ゴムセメントとして以外には余り利用されない。その他の主なる欠点は熱あるいは酸化に関する安定性の欠点である。普通のゴムはイオウ、イオウ化合物、過酸化物との加熱および照射による加熱のごとき加硫処理を行うまでは最適のエラストマーの性質は得られない。望ましき変化と共に起る性質の変化の1つは普通の炭化水素溶剤への不溶解性の変化で、それは普通本質的な損失である。そのゆえに、多くの場合高価な分散剤の使用を必要とし、かつラテックス中に

存在する大量の水のために費用のかかる輸送の仕事を生ずるラテックスの形で加硫ゴムを応用することが必要であつた。

多数製品を成形する場合、成形操作から生ずるスクラップは充填剤あるいは新しいゴム組成物の再生用として以外はほとんど利用されないから、加硫ゴムの損失は不当に大きくなることが発見された。

大抵の熱塑性物質は上記のごとき欠点は有していない。上記熱塑性物質は普通成形温度において安定であるばかりでなく、流し込みあるいは型込めの過程において該物質から出てくるスクラップはすべて簡単に再溶融され、そして同一あるいは別の流し込みあるいは型込め操作に再使用される。

ゴムよう物質を得るため種々の重合化物質を共重合させようとする多数の試みが行われた。それらの試みの内のあるものは有用なものもあつたが、ほとんどすべての場合有用な組成物を得るためには上述の加硫操作を行う必要があつた。いわゆる“ブロック”共重合体を生成せんとする別の試みが行われた。それはホモ重合体あるいは共重合体のブロックを交互に有し、そして各ブロックは次の隣接するブロックと全然異なつていて重合体鎖を意味する。しかし、上記のごときブロック共重合体を生成せんとして、最終エラストマー系は得られなかつた。それは重合操作中使用した活性化剤および溶剤が、生成されたブロック共重合体が低温で極性溶剤中における重合により生成されるごとき望ましくない構造を有するがごときものであつたと言う事実に部分的にによるものである。それは逆に生成物は未加硫ゴムの悪い性質を有し、そして事実加硫後もなお満足な性質を有しないことを意味する。ゆえにこの種の物質は大体普通のゴムの最終用途には余り重要ではない。

上記のごとき欠点を克服したブロック共重合体を生成せんとする別の試みが行われた。重合中無極性溶剤を使用し、そして公知の加硫ゴムの応力ひずみ性を有するエラストマー化合物に提供する適当なブロックを選択することにより改善された構造体が得られたが、該物質はその加工温度に関し、およびその応力ひずみ性に関するある制限により、用途が制限されている。

扱て、本発明によれば加硫せずに優秀なエラス

トマー性質を有し、普通の重合体加工装置により成形され、そして上記装置の使用に必要な加工温度において、熱および酸化に安定な新規なエラストマー・プロック共重合体が提供される。該新規のプロック重合体はその不飽和度に関し、およびその組成物に関し臨界的に限定され、そして次的一般配置A-B-Aを有する。ただし上式中において、水素添加前各Aは独立に選ばれたアルケニル置換芳香族炭化水素の非エラストマー重合体プロックで、該プロックは平均分子量約4000乃至115000を有し、そしてBは共役ジエンのエラストマー重合体プロックで、平均分子量約20000乃至450000を有し、上記プロック共重合体は約30%以下の残留不飽和を有する。本発明によるプロック共重合体は個々のプロックの平均分子量に関し、および最高不飽和度に関し限定されるばかりでなく、またエラストマーとして適當であるためにプロック共重合体は非エラストマー末端プロックのエラストマー中央プロックに対する割合に関してもさらに限定され、その目的に対する最高値はプロック共重合体の全重量を基準として塑性末端プロック約33重量%で、最低値は約2重量%である。

上記2個の末端プロックAはプロック共重合体に、"自己加硫"性を付与する；換言すれば該プロックは加硫することなく、加硫ゴムの性質をプロック共重合体に付与する。上記のごく重合体プロックAの量は該プロック共重合体の少くとも5重量%でなくてはならない。その理由は上記の量以下ではプロック共重合体の自己加硫性は失なわれ、そして該共重合体は未硬化あるいは未加硫ゴムのごく作用する(下表Ⅱ参照)。さらに重合体プロックAの量はプロック共重合体の33重量%を超過してはならない。その理由は上記の量以上ではプロック共重合体はそのゴムよう性質を失ない、そして事実プラスチックな非エラストマー物質のごく作用する(再び表Ⅱ参照)。示された物理的特性からゴムよう性質が失われたことが容易に知られる。

同様の証拠により、末端プロックAの分子量は4000と115000との間であるべきである。分子量が4000以下では、末端プロックAの影響は非常に小さくプロック共重合体の"自己加硫"性は失われる。分子量が115000以上では、末端プロックAの影響が事実支配的となり、プロック共重合体は非エラストマー・プラスチック材料のごく作用し、そして何等注目すべき程度には

ゴム性質を示さない。

本発明のプロック共重合体の独特の自己加硫性ゴムよう性質および耐熱ならびに耐酸化性が得られるのはプロック分子量、末端プロック含量および残留不飽和度の注意深いバランスによってのみである。プロック共重合体にゴムの性質を付与する部分は中央プロック即ちプロックBでその分子量は上記のごく少くとも20000であるべきである。その理由は上記分子量以下では重合体はほとんど液体重合体となり、そして本発明のプロック共重合体の有用なゴムよう性質は失われる。さらに上記分子量は450000より大きくなることが必要である。その理由は上記分子量以上では、重合体は加工することが非常に困難であるからもはや大規模の応用には適しない。普通のゴムの場合には、その分子量が余りにも大き過ぎて加工性が良くなくても、その加工性を改善するためゴムを素練りしてより小さい分子量にすることは普通一般に実施されていることであるが、本発明のプロック共重合体の場合には上記のごく素練り処理(該処理は事実重合体鎖を崩壊してより小さい分子量にすることに等しい)は本発明のプロック共重合体の注意深くバランスさせた構造を完全にかき乱すことなしには実施することはできない。以上の理由により、中央プロックは最初から適切な分子量即ち固体ゴム用重合体を得るために20000以上で、そして良好な加工性のために450000以下に調節することが必要である。

"残留不飽和"とは重合体のものと不飽和に比較して、水素添加後の重合体の不飽和を意味し、該不飽和度は普通の分析方法で測定される。

上記プロック共重合体(水素添加前)はエラストマー重合体プロックが1分子当たり4~10個の炭素原子を有する共役ジエン炭化水素から生成されたものであることが望ましい。さらに望ましきは、上記プロック共重合体はその末端プロック(水素添加前)がC₄-10共役ジエンのプロックで連結されたビニル芳香族炭化水素の重合体プロックから成り、該末端プロックは望ましき分子量約8000乃至約60000を有するが共役ジエンの中央プロックは平均分子量約50000乃至300000を有するものである。さらに共重合体の望ましき族はその残留不飽和を約20以下に減少するまで充分に水素添加されることを特徴とする。さらに優秀な安定性と加工性とを示す望ましき部類のプロック共重合体においては非エラ

ストマー末端プロックの重量割合が全プロック共重合体を基準として約5乃至30重量%の間である。

本発明により、上記プロック共重合体は顔料（例えばカーボン・ブラック）および增量油（例えば石油系油）で変性されることが発見された。顔料100重量部までおよび增量油100重量部までをプロック共重合体100重量部と混合して、エラストマー・プロックの平均分子量は200Y乃至4500Y（Yはプロック共重合体の重量部（100）と（增量油+共重合体）の重量部との間の数（100～200）である）となるべきことが発見された。望ましき範囲は400Yと3000Yとの間である。

本発明はまた上記プロック共重合体の製造方法をも提供し、該方法はリチウム基体触媒の存在下において不活性炭化水素溶剤中でアルケニル芳香族炭化水素を重合して実質的にすべての上記炭化水素から成るプロックAを生成し、その後上記リビング・プロック重合体A（リチウム基で停止されている）に共役ジエン単量体を添加し、実質的にすべての上記ジエンと最初のプロックAとをプロック共重合させて中間プロック共重合体A-Bを形成し、引き続き単量体アルケニル芳香族炭化水素を添加して、該炭化水素と上記中間共重合体とをプロック共重合させて、次の一般置換A-B-Aを有するプロック共重合体（上記配置中の個々のプロックは上記分子量の限界を有する）を生成し、次に上記のことくにして生成された共重合体を水素添加して30%以下の残留不飽和を有する水素添加プロック共重合体を生成することから成る。

本発明の方法は二リチウム芳香族炭化水素のとき二リチウム活性化剤を使用して、最初に共役ジエンを重合させて各端がリチウム基で停止されている中央プロックを形成し、その後各端においてアルケニル芳香族炭化水素をプロック重合させて上記プロック共重合体A-B-B-Aを形成し、次いで該プロック共重合体を水素添加して上記プロック共重合体を生成する別の方をも包含するものである。

本発明によるプロック重合体は顕著な熱および酸化安定性の他に優秀な応力ひずみ性を有することが発見され、上記性質と自己加硫（self vulcanizing）特性とにより、普通のエラストマー重合体には行い得ない広範囲の成形およびその他の加工操作に適するエラストマー組成物を提供す

る。

非エラストマーである末端プロックとエラストマーである中央プロックとの間の臨界的相違はASTMスペシャル・テクニカル・プレツチ（Special Technical Bulletin）第182号に記載のエラストマーの定義“室温においてもとの長さの少くとも2倍まで引張ることができ、そして引張った後その応力を除くと短時間にはほとんどそのもとの長さまで強力に戻る物質”で表現することを得る。

上記プロック共重合体はその不飽和度に関する限りさらに特徴付けられる。上記プロック共重合体の水素添加はその理論不飽和をそのもとの値の約30%以下そして望ましきはもとの約20%以下に減少する。上記不飽和度の減少はジエン不飽和に関してはヨウ素価で測定するが、芳香族不飽和は紫外線あるいは赤外線分析で測定される。もとの値の30%以下に不飽和を減少することはエラストマーおよびプラスチックプロックの両方ににおいてである。

エラストマー・プロックは1分子当たり4乃至10個そして望ましきは1分子当たり4乃至6個の炭素原子を有する1種あるいはそれ以上の共役ジエンを重合させて生成されたプロックから成ることが望ましい。プロックは特にブタジエンおよびイソブレンならびにアルキル化異性体およびメチルイソブレンならびに共役ジオレフインとアルケニル芳香族炭化水素との共重合体（その望ましき種類はステレン-ブタジエン共重合体から成る）を包含するその類似体から成る。

非エラストマー末端重合体プロックはホモ重合体あるいは共重合体から成つてもよいが、望ましきはアルケニル芳香族炭化水素から生成されたもので、そしてさらに望ましきはビニル芳香族炭化水素（その芳香族は単環あるいは多環いずれでもよい）から生成されたものである。代表的なものはステレン、メチルステレン、ビニルキシレン、エチルビニルキシレン、イソプロピルステレン、ビニルナフタリンおよび同様物を含む。上記単量体アルケニル芳香族炭化水素の1種あるいはそれ以上から上記末端プロックはリチウム基体触媒を使用して重合により容易に生成される。上記末端プロックは上述の上記末端プロックに関する総括的記述を満足するものであれば同一あるいは異なるものでもよい。

上記プロック共重合体の生成に最も有用な触媒の望ましき族は“リチウム基体活性化剤”として

総括的に記述することを得る。それらはリチウム金属、1個あるいはそれ以上のリチウム基を有するアルキルリチウム化合物および芳香族リチウム化合物を包含する。

リチウム基体触媒を使用する場合の基本的方法はアルカン類あるいはアルケン類のごとき不活性炭化水素とそのものから最初のプロック重合体を生成すべき单量体との溶液を生成することである。代表としてアルキルリチウム化合物を使用する場合、生成される最初のプロックはアルケニル芳香族から成る末端重合体プロックの1つである。ゆえに上記の最初の化合物中の主要单量体はステレンのごときアルケニル芳香族型のものである。次にリチウム活性化剤が注入され、そして混合物の温度は、約4000乃至約115000の平均分子量を有する最初の末端重合体プロックを生成するため-20°から約100°、望ましくは20°から65°までの範囲内に保持され、該プロックは1端がリチウム基で停止されそして“リビング重合体”と呼ばれる。この時期に上記末端リチウム基をそれ以上変化せずにそのものからエラストマー中央部が生成される单量体を添加する。温度、活性化剤濃度、溶剤比等はこの時期に、リチウム基を置換して最初の非エラストマー・プロックと結合するエラストマー中央部プロックの生成に最適となるように調整される。再び諸条件は所望の平均分子量のエラストマー中央部が生成された時に実質的にすべての第2の单量体が使いつくされるように調整される。その後生長重合体鎖から末端リチウム基を置換する第2の末端プロックを生成するようにアルケニル芳香族炭化水素の第2回添加を行う。

本発明方法により生成される基本的重合体は所望のプロック関係、プロックそのものおよび分子量範囲を有する重合体から成り、そしてその他のゴムが加硫された後においてのみ得られるゴムの応力ひずみ性を有する。しかしそれは熱塑性加工装置において成形あるいは加工されるその能力に關し、詳述すれば熱あるいは酸化による漸崩に対する感受性における制限されたサービスである。上記不飽和プロック共重合体の制限は不飽和結合の少くとも70%を水素添加することにより、実質的に減少される。上記水素添加プロック共重合体は上記の改善処理によりもとの不飽和の約20%以下を有することが望ましい。

水素添加は広範囲の水素添加触媒例えはケイソウ土上のニッケル、ラネーニッケル、クロム酸銅、

硫酸モリブデン、微粉碎白金、微粉碎パラジウム、酸化白金、銅酸化クロムおよび同様物（しかし数時間500~800下で水素を通して活性化されたケイソウ土のニッケルは特に望ましい）を使用し、この方面的技術における熟練者には公知の普通の条件下に行うことを得る。水素添加圧は大気圧から約3000 psigまでの範囲が望ましく、普通は100乃至1000 psigの範囲である。最高温度は300~600下の範囲内に制限することが望ましいが、温度は75下から重合体の漸崩するまでとすることを得る。124時間、そして望ましきは2~8時間の範囲の反応時間を使用し得る。必要な触媒の量は水素添加の温度および所望の水素添加度の函数である。

作業温度および安定性に関する所望特性を有する重合体を生成するためには、不飽和は水素添加しないプロック共重合体に対する理論値100%を基準として約0~30の値まで減少すべきである。望ましきは生成物の残留不飽和はもとの値の約20%以下にすべきである。上記望ましき範囲内における所望値はその水素添加された物質の用途に依存する。

本発明方法により生成された水素添加プロック共重合体は白色固体物質で、射出成形、圧縮成形、吹込成形、繊維押出、フィルム押出その他製造技術において公知の成形装置を包含する広範な熱塑性加工装置で加工することを得る。上記水素添加プロック共重合体は非常に粘り強くかつその水素添加しないもとのものよりも実質的に高い作業温度を有し、さらにより高いモジュラスを有し、そして詳述すればより実質的に大きな耐熱漸崩性および耐酸化性を有する。

上記水素添加プロック共重合体はまた高温における摩耗抵抗、強度において説明できない改善ならびに優秀電気性質をも表わす。上記共重合体はシート材料例えはポリアルケン・シートの加圧結合に適当であり、ロケット推進燃料用粘結剤として使用することができ、そして油組成物中に使用できるだけでなくロウ、アスファルト、グリース等と混和することを得る。本発明の範囲外に出るものも含めて高分子量プロック共重合体は天然および合成潤滑油用シックナーおよび粘度一温度変性剤として使用し得る。

実施例 I

プロック共重合体の生成

本例は分子量を調節するためにリチウム活性化剤を変化し、かつ末端プロックの中央プロックに

に対する割合を調節するため単量体の割合を変化し、プロック共重合体を生成する方法を例示した。ステレン(60g)をベンゼン(1400g)に溶解し、40℃に加熱し、その後第2ブチルリチウム0.003モルを添加した。すべてのステレンが重合体(固有粘度0.24 dl/gを有する)に変化するまで反応器中で40℃で重合させた。その後イソブレン(450g)を上記反応混合物に添加し、イソブレン単量体が完全に利用されるまで重合を継続した。かくして生成されたステレン-イソブレン・プロック重合体は1.32 dl/g(トルエン溶剤温度25℃)の固有粘度および結合ステレン含量14重量%を有していた。単量体ステレン(60g)を添加し、単量体が残らなくなるまで重合を継続した。生成ステレン-イソブレン-ステレンプロック重合体は固有粘度1.43 dl/gおよび結合ステレン含量22%を有していた。

実施例 II

プロック共重合体の水素添加

本例は本発明を行う過程において研究したプロック共重合体を水素添加する代表的方法を記述した。実施例Iにおいて生成したごときプロック共重合体の10%シクロヘキサン溶液を生成した。該溶液の水素添加は重合体1g当り0.5gのケイソウ土上のニッケル触媒を使用し、145~155℃で13時間、500 psigの水素圧で行った。水素添加前の代表的プロック共重合体のヨウ素価(p-ジクロルベンゼン中で測定)は272 I₂/100gであったが、水素添加後は該重合体のヨウ素化は3.6 I₂/100gであった。上に記載のごとく生成された水素添加プロック共重合体の紫外線分析(結合ステレンは262ミリミクロンでシクロヘキサン中で測定)はポリスチレンプロックの98.0%が水素添加されていることを示した。以上は上記および類似触媒を使用して生成された水素添加重合体の大部分のものの代表的なものであつた。分子量の比10000~50000~10000の単位ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレンを有するプロック共重合体の水素添加後の両方の破壊時における引張り強さの直接比較を行つた。水素添加しない重合体の引張り強さは破壊時において975 psigであり、水素

添加重合体の破壊時における引張り強さは3700 psiであつた。

上記重合体を含有する組成物にも上記の利益が引き入れられるものかどうかを測定するため、上記重合体100重量部、ジクシー(dixie)粘土75重量%、二酸化チタン10重量部および着色顔料1重量部から成る組成物につき比較試験を行つた。試験用試料は160℃で10分間成形した。次の代表的性質を得た:

表 I

	水素添加	水素添加
	しない	
破壊時における引張強さ、 p.s.i	675	2545
300%伸びにおけるモジ ユラス	8.00	1335
破壊時における伸び、%	445	660
残留ひずみ、%	1.9	5.5
ショアAかたさ	17	81

※ 試験の詳細はASTMゴム試験方法D
412-61T参照

上記組成物の屋外曝露試料を成形し、屋上に放置した。ASTM試験D-1171により、6日間の曝露後水素添加しない組成物は表面にひび割れを生じ、3kg格付けされた(ASTM法では4が最低格付けである)。水素添加重合体を含有する組成物は1と格付けされた。13日の曝露後は水素添加しない組成物は4kg格付けされ、水素添加重合体を含有する組成物は依然1であつた。

実施例 III

多数のプロック重合体の水素添加前後の両方の比較試験を行い、それらは共に水素添加時に生起する物理的性質の変化を代表し、そしてプロックの相対割合およびプロックの長さの臨界的性質を示した。表IIは得られたデーターを示す。

表 II

水素添加しないステレン-イソブレン-スチレン・ブロック共重合体の性質の比較
(ブロック長さおよび割合が特許請求範囲内の重合体の例)

ブロック長さ×10 ⁻⁶	水素添加量%	塑性ブロック重量%	引張り強さ psi	300%伸びにおけるモジユラス psi			破壊時ににおける伸び、%			破壊後の残留ひずみ、%			(Yerzley) 弾性エネルギー、%	
				250	375	1150	20	48	80	シニアA かたさ	エルゴレイ			
11-83-19	せず	26.5	2850	250	375	1150	20	48	80					
"	した	"	3875	325	650	750	12	64	79					
17-118-25	せず	26.5	4800	250	375	990	12	51	79					
"	した	"	5400	400	1500	660	10	63	80					
5-42-7	せず	22	300	125	175	750	9	28	—					
"	した	"	1275	225	350	1030	33	45	79					
3-300-3	せず	2	<50											
6-300-6	せず	4	350											
22-112-28	せず	31	5500	325	500	1100	15	63	—					
"	した	5650	400	600	900	32	71	66						
(>31%の塑性ブロックの例)														
30-50-30	せず	54	4000	1250	1400	790	>150	97						
"	した	"	2800	1925	—	370	>140	93	"					
30-100-30	せず	37	4150	325	1200	930	40	68	"					
"	した	"	950	300	—	1080	>200	84	"					

実施例 IV

水素添加したプロック共重合体の引張り強さに
およぶ種々の成形温度の影響を測定した。次の
表に示されたデータは得られた効果を示す。成形
温度が引張り強さに著しい影響を有することが認※

※められるであろう。180°-220°における
成形は最高引張り強さのスラブ (slab) を生成し
た。試験した試料の1つの伸びおよび残留ひずみ
は成形温度で実質的には変化しなかつたが、別の
重合体からの試料には著しく影響した。

表III-成形温度対23℃における応力ひずみ

プロック長さ	塑性プロック含量	成形温度	破壊時に おける引 張り強さ	300% 伸びにお けるモジ ユラス	500% 伸びにお けるモジ ユラス	破壊時に おける伸 び	破壊後の %残留ひ ずみ	シユアA かたさ
10-75-10	21	160	4300	350	850	670	8	62
		180	4825	350	650	750	10	63
10-360-10	5	180	650	200	200	1020	50	46
		200	1275	200	200	1250	58	46
15-75-15	29	160	4200	475	1300	620	18	73
		200	5475	400	750	770	25	78
		220	5625	425	775	800	25	79
15-100-15	23	160	3775	275	950	650	10	60
		180	4550	300	500	710	18	64
		200	4400	300	550	800	10	64
20-100-20	29	160	4825	375	825	750	30	68
		180	5500	300	550	870	40	73
		200	5650	400	600	900	32	71
		220	5475	325	500	925	30	74

実施例 V

すき間ふさぎ (weather-stripping) 目的
および同様物に適する組成物につき試験を行つた。
1試料は水素添加しないプロック共重合体を含有
し、他の試料は水素添加した同一重合体を含有し
た。プロック重合体 (水素添加前) はポリスチレ
ン-ポリイソブレン-ポリスチレンで平均分子量
15000-75000-15000を有してい
た。上記組成物の試料を160℃で10分間成形
後、その応力ひずみ性を試験し、次のデータを得
た。

表 IV

混和されたプロック重合体の調合および
引張り性質

切片 × 10 ⁻⁸	水素添加		水素添加せ ず
	15-75-15	15-75-15	
重合体、ゴム100部 当りの部	100	100	
ジクシ-粘土、〃	80	80	

切片 $\times 10^{-8}$	水素添加		※	切片 $\times 10^{-8}$	水素添加		※
	15-75-15	15-75-15			15-75-15	15-75-15	
ホワイトイング(Whiting)							
ゴム100部当りの部	50	50		300%伸びにおけるモジュラス psi	590	460	
シリカ、 "	-	-		500% " psi	-	-	
二酸化チタン、 "	20	20		破壊時における伸び、%	775	600	
油、 "	10	10		残留ひずみ、%	69	36	
石油、 "	16	16		シユアAかたさ	73	59	
染料、 "	10	10					
ステアリン酸、 "	1	1					
ブルー分散剤 (Blue disp) "	1	-					
レッド(Red) "	-	1					
フェノール安定剤、 "	0.5	-					
フェノール安定剤、 "	-	1					
160°Cで10分間成形 破壊時における引張り強 さ psi	1555	540	※				

上記データーは水素添加しない試料はこの種の組成物としては適当でないことを明らかに示し、かつ混和操作中に激しい分解の生起することを示す。さらに次のデーターが示すとく水素添加前後の両方のブロック共重合体間の比較を行い、もとの共重合体の水素添加した方は一般により堅くかつよりこわくそしてモジュラスは大きいだけなく大低の場合引張り強さも改善されている。

表 V

水素添加しない重合体

ブロック長さ $\times 10^{-8}$	結合スチ レン %	破壊時に における引 張り強さ	300%伸 びにおける モジュラス	500%伸 びにおける モジュラス	破壊時に における伸び	残留ひず み	シユアAかた さ
9-92-25	17	2600	125	175	1280	25	32
10-77-14	21	1850	175	250	1070	10	52
16-79-19	28	4800	225	350	1080	25	61

水素添加重合体

ブロック長さ $\times 10^{-8}$	ビニルシ クロヘキ サン %	破壊時に における引 張り強さ	300%伸 びにおける モジュラス	500%伸 びにおける モジュラス	破壊時に における伸び	残留ひず み	シユアAかた さ
9-92-25	17	4025	250	425	770	12	50
10-77-14	21	3875	325	650	750	12	64
16-79-19	28	6000	400	875	675	20	75

本発明によるブロック重合体は熱塑性物質の成形に有用な装置を含んで広範な成形操作に利用される。上記組成物は流動助剤例えはシリコーン油、ホワイト鉱油、ポリプロピレンのごとき低分子量ポリオレフィン類および塩素化ビスフェニルのごとき塩素化芳香族類で変性することを得る。しかし最終組成物の最高応力-ひずみ性を保持するように上記流動助剤の割合を制限することが望ましい。

上記実施例に示せるごとく、所望ならば、充填剤を使用し得る。さらに上記ブロック共重合体はアスファルト、ロウ、ポリスチレンのごときポリビニル化合物、ポリブロピレンまたはポリエチレンのごときオレフィンの重合体の添加により変性することもできる。天然ゴムまたは合成ゴムと混合することを得る。

特許請求の範囲

1 合成エラストマーの製造方法において、一般式A-B-A（式中、各Aは4000と115000との範囲内の平均分子量を有する独立に選ばれたアルケニル芳香族炭化水素重合体ブロックであり、そしてBは20000と45000との範囲内の平均分子量を有する共役ジエン炭化水素重合体ブロックであり、しかしてブロックAはブロック

共重合体の5乃至33重量%を構成する。）を有するブロック共重合体を炭化水素溶剤溶液で、水素添加触媒の存在下に、水素添加圧力は1気圧乃至3000 psig、温度は重合体の減成温度を超過しない温度で、上記ブロック共重合体が30より少ない残留不飽和を有するまで、水素で水素添加することを特徴とする方法。